

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164239

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl. H01F 41/02
B22F 3/00
B22F 3/02
C22C 38/00
H01F 1/06

(21)Application number : 2001-279656 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 14.09.2001 (72)Inventor : TOKORO HISATO
UCHIDA KIMIO

(30)Priority

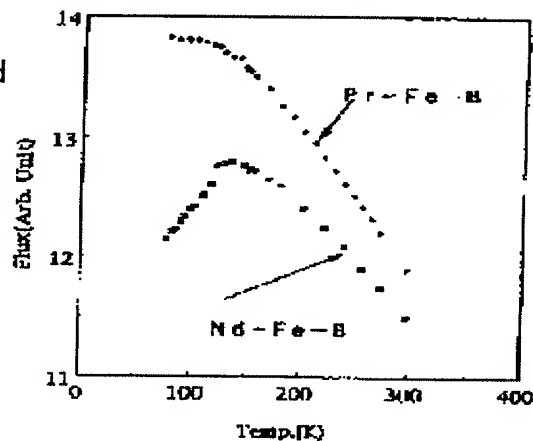
Priority number : 2000280104 Priority date : 14.09.2000 Priority country : JP

(54) MANUFACTURING METHOD OF RARE EARTH SINTERED MAGNET, RING MAGNET, AND ARC SEGMENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a high-performance rare earth sintered magnet that has a small content of oxygen, high density, and an improved degree of orientation as compared with the conventional one.

SOLUTION: In this manufacturing method of the rare earth sintered magnet, R-T-B based (R is at least one type of rare earth elements containing Y, Pr contained in R is 50 atom.% or higher, and T is a transition metal containing Fe and Co) alloy coarse powder for the rare earth sintered magnet is ground minutely to an average particle diameter of 1 to 10 μm in a non-oxidizing atmosphere, and the obtained fine particle is collected into the non-oxidizing liquid for manufacturing slurry. In this case, the non-oxidizing liquid includes at least one kind of oil selected from mineral, synthetic oils, and vegetable oils, and lubricants comprising at least one kind selected from monohydric alcohol ester of fatty acid, monohydric alcohol ester of polybasic acid, fatty acid ester of polyhydric alcohol, and their derivatives. Then, the formation is made by the slurry, and the obtained forming body is subjected to deoiling, sintered, and then heat-treated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-164239

(P2002-164239A)

(43)公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/00		B 2 2 F 3/00	F 5 E 0 4 0
		3/02	L 5 E 0 6 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)			

(21)出願番号 特願2001-279656(P2001-279656)

(22)出願日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(31)優先権主張番号 特願2000-280104(P2000-280104)

(32)優先日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72)発明者 所 久人

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 内田 公徳

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 CA08 KA45

5E040 AA04 BD01 BD03 NN01

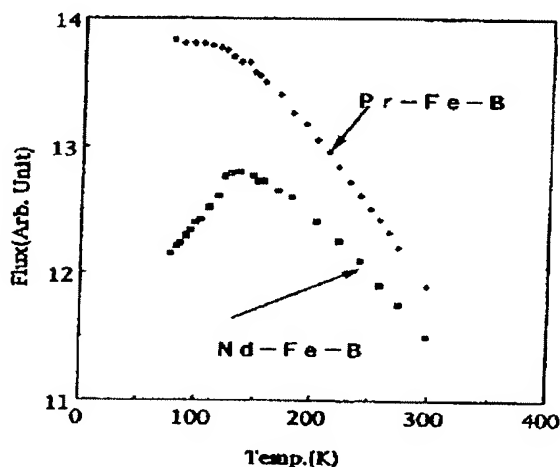
5E062 CC02 CC05 CD04 CG02

(54)【発明の名称】 希土類焼結磁石の製造方法およびリング磁石およびアークセグメント磁石

(57)【要約】

【課題】 低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた高性能の希土類焼結磁石を得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 R-T-B系(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上、TはFe、Coを含む遷移金属)の希土類焼結磁石用合金粗粉を非酸化性雰囲気中で平均粒径1~10μmに微粉砕し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、脂肪酸の1価アルコールエステル、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも1種からなる潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリーを作製し、次いで前記スラリーにより成形し、得られた成形体を脱油し、次いで焼結し、熱処理することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-T-B系（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上、TはFe、Coを含む遷移金属）の希土類焼結磁石用合金粗粉を非酸化性雰囲気中で平均粒径1～10μmに微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、脂肪酸の1価アルコールエステル、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも1種からなる潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリーを作製し、次いで前記スラリーにより成形し、得られた成形体を脱油し、次いで焼結し、熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項2】 前記潤滑剤の添加量は、（R-T-B系合金微粉）：（潤滑剤）＝99.99～99.5重量部：0.01～0.5重量部となる範囲である請求項1に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項3】 重量%で、R（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である）：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下（Oを含む）、Cu：0.3%以下（Oを含む）及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、厚みが1～4mmの薄肉形状に形成され、密度が7.50 Mg/m³（q/cm³）以上であり、室温において1.1MA/m（14kOe）以上の保磁力iHc及び96%以上の異方性付与方向の配向度（Br/4πI_{max}）を有することを特徴とするアークセグメント磁石。

【請求項4】 平行異方性を有する請求項3に記載のアークセグメント磁石。

【請求項5】 長さが40～100mmの長尺形状に形成された請求項3又は4に記載のアークセグメント磁石。

【請求項6】 （105）面からのX線回折ピーク強度：I（105）と（006）面からのX線回折ピーク強度：I（006）との比率が、I（105）/I（006）＝0.5～0.8である請求項3乃至5のいずれかに記載のアークセグメント磁石。

【請求項7】 重量%で、R（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である）：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下（Oを含む）、Cu：0.3%以下（Oを含む）及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記アークセグ

メント磁石はラジアル異方性が付与されたアーク断面形状に形成され、内径が100mm以下であり、密度が7.50 Mg/m³（q/cm³）以上であり、室温における保磁力iHcが1.1MA/m（14kOe）以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度（Br//）とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度（Br⊥）とで定義する配向度：[(Br//)/(Br//+Br⊥)×100(%)]が85.5%以上であることを特徴とするアークセグメント磁石。

【請求項8】 厚みが1～4mmの薄肉形状に形成された請求項8に記載のアークセグメント磁石。

【請求項9】 長さが40～100mmの長尺形状に形成された請求項8又は9に記載のアークセグメント磁石。

【請求項10】 重量%で、R（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である）：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下（Oを含む）、Cu：0.3%以下（Oを含む）及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるリング磁石であって、

前記リング磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記リング磁石は内径が100mm以下であり、ラジアル異方性を有し、密度が7.50 Mg/m³（q/cm³）以上であり、室温の保磁力iHcが1.1MA/m（14kOe）以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度（Br//）とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度（Br⊥）とで定義する配向度：[(Br//)/(Br//+Br⊥)×100(%)]が85.5%以上であることを特徴とするリング磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高速回転を必要とする流体機械や工作機械、余剰電力をフライホイールの運動エネルギーに変換して貯蔵する電力貯蔵装置等に好適に用いられる、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた高性能の希土類焼結磁石を得られる製造方法に関する。又本発明は、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた、薄肉形状又は薄肉、長尺形状の平行異方性又はラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系焼結アークセグメント磁石に関する。又本発明は、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べてラジアル方向の配向度を高めた、ラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系焼結リング磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】R-T-B系焼結磁石（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種、Tは遷移金属）は、所定組成のR-T-B系合金を粗粉碎し、次いでN₂等の不活性ガス中で微粉碎し、得られた平均粒径1～10μmの微粉末を磁場中成形し、次いで焼結し、熱処理することにより製造される。また、特開平10-303008号に

記載されているように、Rの元素としてPrを50原子%以上用いたR-T-B系合金は液体窒素冷却温度近傍でスピン再配列を示すことなく高い磁気特性を保持可能であることが知られており、高速回転を必要とする流体機械や工作機械、余剰電力をフライホイールの運動エネルギーに変換して貯蔵する電力貯蔵装置等に用いることが検討されている。これらの用途において、残留磁束密度Brおよび最大エネルギー積(BH)maxを高めるには含有酸素量の低減が極めて重要である。このため、本出願人は前記微粉の酸化の進行を阻止する作用の顕著な鉱油や合成油を発見し、それら油中に前記微粉を回収してスラリー化し、このスラリーを成形し、次いで得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することにより低酸素含有量、高密度型の高性能R-T-B系焼結磁石を得られる製造プロセスを提案した(特許第2731337号等参照)。この製造プロセスは前記微粉末及び成形体を前記油で被覆し大気と遮断することにより酸化の進行を実質的に抑えられるという特徴を有し、脱油し、焼結して得られたR-T-B系焼結体の含有酸素量が微粉碎前のR-T-B系合金粗粉に相当する低水準に保持される。よってR-T-B系焼結体中のR元素が酸化物化し、実質的に滅失して生じる有効希土類量の減少が小さく抑えられ、粒界相を形成する希土類リッチ相は健全に保持される。有効希土類量の実質的な滅失が小さい分だけR含有量を低く設定できるので従来に比べて余剰のRリッチ相及び希土類酸化物が低減でき、同時に強磁性相の $R_2Fe_{14}B$ 型結晶粒(主相)の体積比率を高められるのでBr、(BH)maxが顕著に向上する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし低酸素含有量、高密度型の高性能R-T-B系焼結磁石を得られる前記製造プロセス(特許第2731337号等参照)を適用しても、本発明者らが期待したほどBr及び(BH)maxは高くならなかった。この現象を本発明者らが詳細に調査した結果、前記スラリーの磁場配向性が十分ではなく、改良の余地を残していることがわかった。この問題に鑑み、本発明者らは既に、鉱油等の非酸化性油と非イオン性又は陰イオン性界面活性剤とを所定比率で配合してなる油中に前記微粉を回収し、得られたスラリーが良好な磁場配向性を有し、もってこのスラリーにより磁場中成形し、次いで順次脱油、焼結及び熱処理を行うことにより従来に比べてBr及び(BH)maxを高めた希土類焼結磁石が得られることを知見し、その製造方法(特願2000-196345号)を出願した。

【0004】本発明者らは、非イオン性又は陰イオン性界面活性剤以外で、それらと類似の効果をえられるスラリー改質剤を求めて鋭意検討した結果、スラリー改質剤として後述の潤滑剤が好適であることを発見した。このように、本発明が解決しようとする課題は、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度

を高めた高性能の希土類焼結磁石を得られる製造方法を提供することである。又、本発明が解決しようとする別の課題は、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた、薄肉形状又は薄肉、長尺形状の平行異方性又はラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系焼結アークセグメント磁石に関する。又、本発明が解決しようとする別の課題は、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べてラジアル方向の配向度を高めた、ラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系焼結リング磁石に関する。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明の希土類焼結磁石の製造方法は、R-T-B系(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上、TはFe、Coを含む遷移金属)の希土類焼結磁石用合金粗粉を非酸化性雰囲気中で平均粒径1~10 μ mに微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、脂肪酸の1価アルコールエステル、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも1種からなる潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリーを作製し、次いで前記スラリーにより成形し、得られた成形体を脱油し、次いで焼結し、熱処理することの特徴とする。前記潤滑材の添加量は、(R-T-B系合金微粉):(潤滑剤)=99.99~99.5重量部:0.01~0.5重量部となる範囲であることが好ましい。RがPr系のものとNd系の磁束量の温度依存性を図6に示す。Nd系のR-T-B系希土類焼結磁石の方では約130K以下になると磁束量が低下する。対してPr系では80K近傍まで環境温度を下げてても磁束量が増加しつづけており、高速回転を必要とする流体機械や工作機械、余剰電力をフライホイールの運動エネルギーに変換して貯蔵する電力貯蔵装置等に適用しても高特性のものを得る事が可能である。

【0006】又、本発明のアークセグメント磁石は、重量%で、R(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である):28~33%、B:0.8~1.5%、Co:5%以下(0を含む)、Cu:0.3%以下(0を含む)及び残部:Feの主要成分、ならびに不可避免的な不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避免的に含有される酸素量が0.3%以下であり、厚みが1~4mmの薄肉形状に形成され、密度が7.50 Mg/m³(g/cm³)以上であり、室温において1.1MA/m(14kOe)以上の保磁力iHc及び96%以上の異方性付与方向の配向度(Br/4 π I_{max})を有することの特徴とする。前記アークセグメント磁石は、平行異方性を有するものとするのが可能であり、また形状として長さが40~100mmの長尺形状に形成され

たものを製造可能である。この配向性の良好なアークセグメント磁石においては、(105)面からのX線回折ピーク強度： $I(105)$ と(006)面からのX線回折ピーク強度： $I(006)$ との比率が、 $I(105)/I(006)=0.5\sim 0.8$ であるという特徴を持つ。

【0007】又、本発明の他のアークセグメントリング磁石は、重量%で、R（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である）：28～33%，B：0.8～1.5%，Co：5%以下（Oを含む）、Cu：0.3%以下（Oを含む）及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記アークセグメント磁石はラジアル異方性が付与されたアーク断面形状に形成され、内径が100mm以下であり、密度が7.50 Mg/m³（q/cm³）以上であり、室温における保磁力*iH_c*が1.1MA/m（14kOe）以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度（Br//）とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度（Br⊥）とで定義する配向度： $[(Br//)/(Br//+Br\perp)\times 100(\%)]$ が85.5%以上であることを特徴とする。前記アークセグメント磁石は、厚みが1～4mmの薄肉形状、さらには長さが40～100mmの長尺形状に形成することが可能である。

【0008】又本発明のリング磁石は、重量%で、R（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である）：28～33%，B：0.8～1.5%，Co：5%以下（Oを含む）、Cu：0.3%以下（Oを含む）及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石からなるリング磁石であって、前記リング磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記リング磁石は内径が100mm以下であり、ラジアル異方性を有し、密度が7.50 Mg/m³（q/cm³）以上であり、室温の保磁力*iH_c*が1.1MA/m（14kOe）以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度（Br//）とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度（Br⊥）とで定義する配向度： $[(Br//)/(Br//+Br\perp)\times 100(\%)]$ が85.5%以上であるものも製造可能である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者らは前記スラリーの改質用潤滑剤として、炭化水素鎖（C_nH_{2n+2}）からなる親油基と、化学結合の電荷分布に偏りがあって電気的極性を有する、-OH、-COOH、-COO-、>NH₂などの極性基とで構成されている有機化学物質を検討した。鉱油、合成油あるいは植物油と前記潤滑剤とを所定重量比率で配合してなる液中にR-T-B系合金微粉を回収しスラリー化すると、前記潤滑剤の極性基が前記微粉粒子に吸着し、又前記潤滑剤の親油基が保護膜の役割を果たす。その吸着力の源は極性基の電気的引力であるが、

場合によってはR-T-B系合金微粉粒子の構成元素と反応して化学吸着することもある。このため、極性基の種類によって潤滑剤と前記微粉粒子との吸着の強さ、及び前記微粉粒子表面への単位面積当りの吸着分子数が変化し、脱油工程及びそれに続く焼結工程後の残留炭素量が顕著に変化することがわかった。また同じ極性基を有していても親油基の炭素数が多くなれば潤滑剤自体の分子量が大きくなり、揮発性が低くなって残留炭素量が増加する現象が見られた。こうして本発明者らは、第一に極性基及び親油基の種類とR-T-B系焼結体炭素量との関係、第二に極性基及び親油基の種類と磁気特性との関係に着目し、上記課題を解決するにふさわしい潤滑剤を詳細に検討した。その結果、焼結体含有炭素量の増加が非常に小さく抑えられ、高い*iH_c*を得られ、かつ量産に好適な高い成形体強度の得られる、[化1]の基本構造式の潤滑剤を発見した。[化1]において、R₁、R₁'は炭化水素基である。

【0010】

【化1】

O R₁'

|

R₁-C=O

【0011】本発明に好適な潤滑剤の極性基はCOO（エステル結合）に限られ、親油基の炭素数は5個以上20個以下の潤滑剤が好ましい。ここでCOO基は潤滑剤の1分子中に1個ないし2個以上含んでいてもよい。また親油基の炭化水素鎖（C_nH_{2n+2}）も2個以上含んでいてもよい

（m、nは正の整数である）が、一つの親油基中の炭素数は5個以上20個以下が好ましい。親油基中の炭素数が5個未満では十分な潤滑性が得られず、磁気特性を改善することが困難である。又親油基中の炭素数が20個超では潤滑剤の分子量が過大となり沸点が上昇し、揮発性が低下して残留炭素量が0.1重量%超になり、*iH_c*の低下を招く。あるいは潤滑が過剰になり成形体強度を低下させてしまう。親油基の炭化水素は飽和、不飽和のいずれでもよい。具体的には、本発明に用いる潤滑剤は脂肪酸の1価アルコールエステル、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも1種である。潤滑剤の添加量は、R-T-B系合金微粉との比率で表わされる。配合比率は、（R-T-B系合金微粉）：（潤滑剤）=99.99～99.5重量部：0.01～0.5重量部とすることが好ましく、99.99～99.7重量部：0.01～0.3重量部がより好ましい。潤滑剤の添加量が前記範囲未満では添加効果が得られず、前記範囲を超えると成形体強度及び*iH_c*が顕著に低下する。なお、R-T-B系合金微粉と潤滑剤に対する前記油の配合重量比率は特に限定されず、R-T-B系合金微粉表面をくまなく被覆できるとともにスラリー中にR-T-B系合金微粉と潤滑剤とが良好に分散し、スラリーの磁場配向性が向上するので好まし

い。潤滑剤の添加時期は微粉砕前のR-T-B系合金粗粉に添加してもよいし、スラリー作製時点で添加してもよい。

【0012】潤滑剤として適用可能なものを下記する。例えば脂肪酸の一価アルコールエステルではカプリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、ラウリン酸メチル、ステアリン酸メチル、オイレン酸メチル、あるいはこれらエステルのメチル基の代わりにブチル基、プロピル基、エチルヘキシル基がついているものがある。また、多塩基酸の一価アルコールエステルでは、アジピン酸ジオレイル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソブチル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジアルキル等がある。また、多価アルコールの脂肪酸およびその誘導体では、ソルビタントリオレート等がある。多価アルコールの脂肪酸およびその誘導体のものよりは脂肪酸の一価アルコールエステル、または多塩基酸の一価アルコールエステルの方が若干ではあるが磁石の配向性を向上させやすい。

【0013】R元素としてPrを主とした希土類焼結磁石では、 $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)を主相とする場合、主要成分組成を、重量%で、R:28~33%、B:0.8~1.5%、 M_1 :0~0.6%(M_1 はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfから選択される少なくとも1種である)、 M_2 :0~0.6%(M_2 はAl, Ga及びCuから選択される少なくとも1種)及び残部Fe(但し、 $R+B+Fe+M_1+M_2=100$ 重量%とした場合)とするのが好ましい。以下、単に%と記すのは重量%を意味するものとする。R量は28~33%が好ましい。良好な耐食性を具備するために、R量は28~32%がより好ましく、28~31%が特に好ましい。R量が28%未満では所定のiHcを得られず、33%超ではBrが著しく低下する。所定のBr及び配向度を得るために、RはPr、又はPrとDy、又はNdとDyとPr及び不可避的R成分からなることが好ましい。即ちRに占めるPrを50原子%以上とし、Dy含有量を0.3~10%にするのが好ましい。又Rに占めるPrを90原子%以上とし、Dy含有量を0.5~8%にするのがより好ましい。Rに占めるPrが50原子%未満では液体窒素温度付近でスピン再配列が顕著になり、磁気特性が大きく低下する。Dy含有量が0.3%未満ではDyの含有効果が得られず、10%超ではBrが低下し所定の配向度を得られない。B量は0.8~1.5%が好ましく、0.85~1.2%がより好ましい。B量が0.8%未満では1.1MA/m(14kOe)以上のiHcを得ることが困難であり、B量が1.5%超ではBrが著しく低下する。Nb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfの少なくとも1種からなる高融点金属元素 M_1 を0.01~0.6%含有することが磁気特性を高めるために好まし

い。 M_1 を0.01~0.6%含有することにより、焼結過程での主相結晶粒の過度の粒成長が抑制され、1.1MA/m(14kOe)以上のiHcを安定して得ることができる。しかし、 M_1 を0.6%超含有すると逆に主相結晶粒の正常な粒成長が阻害され、Brの低下を招く。又 M_1 含有量が0.01%未満では磁気特性を改良する効果が得られない。 M_2 元素(Al, Ga及びCuの少なくとも1種)の含有量は0.01~0.6%が好ましい。Alの含有によりiHcが向上し、耐食性が改善されるが、Al含有量が0.6%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満ではiHc及び耐食性を高める効果が得られない。より好ましいAl含有量は0.05~0.3%である。Gaの含有によりiHcが顕著に向上するが、Ga含有量が0.6%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満ではiHcを高める効果が得られない。より好ましいGa含有量は0.05~0.2%である。Cuの微量添加は耐食性の改善及びiHcの向上に寄与するが、Cu含有量が0.3%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満では耐食性及びiHcを高める効果が得られない。より好ましいCu含有量は0.05~0.3%である。Coの含有により耐食性が改善され、キュリー点が上昇し、希土類焼結磁石の耐熱性が向上するが、Co含有量が5%超では磁気特性に有害なFe-Co相が形成され、あるいは $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 相が形成されてBr及びiHcが大きく低下する。従って、Co含有量は5%以下が好ましい。一方、Co含有量が0.5%未満では耐食性及び耐熱性の向上効果が得られない。よって、Co含有量は0.5~5%が好ましい。Coを0.5~5%及びCuを0.01~0.3%含有するときに1.1MA/m(14kOe)以上の室温のiHcを得られる第2次熱処理の許容温度が広がる効果を得られ、特に好ましい。Alを0.01~0.3%含有させると保磁力向上に寄与するとともに、熱処理温度のばらつきによる保磁力の変動を低減することが可能である。またNbを0.01~0.08%含有させると焼結過程での結晶粒成長を抑制し、粗大粒の形成を抑制することができる。不可避に含有される酸素量は0.3%以下が好ましく、0.2%以下がより好ましく、0.18%以下が特に好ましい。酸素含有量を0.3%以下に低減することにより焼結体密度を略理論密度まで高めることができる。 $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物を主相とする場合の焼結体密度は $Pr_2Fe_{14}B$ 金属間化合物の理論密度(7.54Mg/cm³)に近い7.50Mg/cm³以上が得られる。又不可避に含有される炭素量は0.10%以下が好ましく、0.07%以下がより好ましい。炭素含有量の低減により希土類炭化物の生成が抑えられ、有効希土類量が増大し、iHc及び(BH)max等を高めることができる。又不可避に含有される窒素量は0.15%が好ましい。窒素量が0.15%を超えるとBrが大きく低下する。本発明の磁石には公知の表面処理被膜(Niめっき等)が被覆され、実用に供されるが、R量が28~32%でかつ窒素量が0.002~0.15%のときに良好な耐食性が付与されるのでより好ましい。又、原料合金としてCaを還元剤

とする還元拡散法により作製したものをを用いて本発明の磁石を作製した場合、所定のiHc及び配向度を得るために、前記磁石の全重量を100重量%としてCa含有量を0.1重量%以下(0を含まず)に抑えることが好ましく、0.03重量%以下(0を含まず)に抑えることがより好ましい。

【0014】本発明の希土類焼結磁石の製造方法における原料合金の微粉碎は不活性ガスを粉碎媒体とするジェットミル等による乾式粉碎装置または酸化を阻止できる条件に設定された湿式ボールミル等の湿式粉碎装置を用いて行うことができる。例えば、酸素濃度が0.1体積%未満、より好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス雰囲気中でジェットミル微粉碎後、大気に触れないように前記不活性ガス雰囲気中から直接微粉を所定配合比率の鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収し、スラリー化する。前記微粉の平均粒径は1~10 μ mが好ましく、3~6 μ mがより好ましい。平均粒径が1 μ m未満では微粉の粉碎効率が大きく低下し、10 μ m超ではiHc及び配向度が大きく低下する。回収したスラリーを成形原料として、所定の成形装置により磁場中成形する。成形体の酸化による磁気特性の劣化を阻止するために、成形直後から脱油までの間前記液中で保存することが望ましい。成形体を常温から焼結温度まで急激に昇温すると成形体の内部温度が急激に上昇し、成形体に残留する油と成形体を構成する希土類元素とが反応して希土類炭化物を生成し磁気特性が劣化する。この対策として、温度100~500°C、真空度13.3Pa(10⁻¹Torr)以下で30分以上加熱する脱油処理を施すことが望ましい。脱油処理により成形体に残留する油が十分に除去される。なお、脱油処理の加熱温度は100~500°Cであれば一点である必要はなく二点以上であってもよい。また13.3Pa(10⁻¹Torr)以下で室温から500°Cまでの昇温速度を10°C/分以下、より好ましくは5°C/分以下とする脱油処理を施すことによって脱油が効率よく行われる。

【0015】鉱油、合成油又は植物油として、脱油及び成形性の点から、分留点が350°C以下のものがよい。又室温の動粘度が10cSt以下のものがよく、5cSt以下のものがさらに好ましい。

【0016】以下、実施例により本発明を説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。(実施例1)重量%で、Pr:29.5%、Dy:1.0%、B:0.9%、Co:2.0%、Ga:0.1%、Cu:0.1%及び残部:FeからなるR-T-B系合金粗粉を、酸素濃度が体積比で10ppm以下に調整した窒素ガス雰囲気中でジェットミル微粉碎し、得られた平均粒径4.0 μ mの微粉をこの窒素ガス雰囲気中で大気に触れることなく鉱油(出光興産(株)製、商品名:出光スーパーゾルPA-30)中に回収しスラリー化した。なお、平均粒径はSympa

ロス・ロードス)により測定した。次いで得られたスラリーに所定量のオレイン酸メチルを添加し、攪拌機により混合した。スラリーの配合内訳を前記微粉:70重量部、鉱油:29.9重量部、オレイン酸メチル:0.10重量部とした。このスラリーを所定の金型キャビティに注入し、配向磁場強度:1.0MA/m(13kOe)、成形圧力:98MPa(1.0ton/cm²)の条件で横磁場の圧縮成形を行い、15mm×25mm×10mmの直方体状の成形体を得た。また、配向方向は10mm辺方向とした。この成形体の室温強度を3点曲げ試験により測定した。なお、成形体の15mm×25mmの面が上下面になるように曲げ試験機の治具にセットし、10mmの辺に平行に加圧し3点曲げ強度を測定した。結果を表1に示す。また同様に成形した別の成形体を真空度約66.5Pa(5×10⁻¹Torr)、200°Cの条件で3時間加熱して脱油し、次いで同雰囲気中で1050°Cまで昇温し、次いで1050°Cで2時間保持して焼結し、その後室温まで冷却した。得られた焼結体をアルゴン雰囲気中で900°Cで2時間加熱し、次いで室温まで急冷する第1次熱処理を行い、続いてアルゴン雰囲気中で480°Cで1時間加熱し、次いで室温まで冷却する第2次熱処理を行い、約10mm角のR-T-B系焼結磁石を得た。得られた焼結磁石を7mm角に加工し、磁気特性測定用試料とした。次に、室温(20°C)において11.9MA/m(150kOe)のパルス磁場を前記試料の異方性付与方向に沿って印加し、磁気特性を測定した。磁気特性は11.9MA/mのパルス磁場を印加したときの磁化の強さの最大値(4 π I_{max})を求め、配向度を(Br/4 π I_{max})で定義し、評価した。結果を表1に示す。又得られた焼結磁石の含有炭素量の分析値を表1に示す。

(実施例2~4)オレイン酸メチルの代わりにステアリン酸メチル、アジピン酸ジイソデシル、ステアリン酸2-エチルヘキシルを各々添加した以外は、実施例1と同様に各3種のスラリーを作製した。以降このスラリーを用いた以外は実施例1と同様に各R-T-B系焼結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

(比較例1)オレイン酸メチルを添加せず、実施例1のR-T-B系微粉と鉱油とからなるスラリーを作製し、以降このスラリーを用いた以外は実施例1と同様にR-T-B系焼結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

(比較例2)オレイン酸メチルに替えて、実施例1のスラリーにオレイルアルコールを0.1重量部添加した以外は実施例1と同様の手順でR-T-B系焼結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

(比較例3)オレイン酸メチルに替えて、実施例1のスラリーにオレイルアミンを0.1重量部添加した以外は実施例1と同様の手順でR-T-B系焼結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

(比較例4)オレイン酸メチルに替えて、実施例1のスラリーに酢酸メチルを0.1重量部添加した以外は実施例

1と同様の手順でR-T-B系統結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

(比較例5)オレイン酸メチルに替えて、実施例1のスラリーにベヘニン酸メチルを0.1重量部添加した以外は実施例1と同様の手順でR-T-B系統結磁石を作製し評価した。結果を表1に示す。

【0017】実施例1の成形体強度は比較例1(潤滑剤無添加)に比べてやや低いが工業生産上なら問題を発生しないレベルであることが実証された。実施例1のオレイン酸メチル、比較例2のオレイルアルコール、比較例3のオレイルアミンは各々親油基が同一(炭素数17個)であり、極性基だけが異なる(順に-COO-、-OH、>NH₂)。実施例1及び比較例2、3から明らかのように成形体強度は潤滑剤の極性基の種類に依存することがわかる。又磁気特性は、実施例1及び比較例2、3ではいずれも配向度($Br/4\pi I_{max}$)は同程度で *

*あるが、実施例1に比べて比較例2、3のiHcが低下している。比較例1を基準にすると、添加した潤滑剤の残留により焼結体炭素量が増加し、iHcが低下する程度が異なることから焼結体炭素量も極性基の種類に依存していると判断される。又、比較例4、5は潤滑剤の極性基を-COO-とし、親油基中の炭化水素鎖の炭素数を変えたものである。比較例4の結果から、炭化水素鎖が短い場合には配向度($Br/4\pi I_{max}$)の改善が認められないので、前記微粉間の潤滑性向上には寄与していないと判断される。一方、比較例5から、炭化水素鎖が長い場合には配向度($Br/4\pi I_{max}$)がみられるものの、焼結体炭素量が増加してしまいiHcの低下が大きいことがわかる。

【0018】

【表1】

	潤滑剤	親油基中の炭素数(個)	$Br/4\pi I_{max}$ (%)	(BH) _{max} (kJ/m ³) (MGoe)	iHc(MA/m) (kOe)	焼結体炭素量(wt%)	成形体強度(MPa)
実施例1	オレイン酸メチル	17	96.5	377 47.3	1.26 15.8	0.067	0.81
実施例2	ステアリン酸メチル	17	96.2	374 47.0	1.26 15.8	0.067	0.81
実施例3	ジステアリン酸ジイソデシル	20	96.7	377 47.4	1.27 15.9	0.067	0.79
実施例4	ステアリン酸2-エチルヘキシル	25	96.4	375 47.1	1.25 15.7	0.068	0.79
比較例1	無添加	-	95.1	361 45.4	1.27 15.9	0.065	1.34
比較例2	オレイルアルコール	17	96.3	373 46.8	1.20 15.1	0.088	0.34
比較例3	オレイルアミン	17	96.0	373 46.8	1.18 14.8	0.089	0.37
比較例4	酢酸メチル	1	95.2	363 45.6	1.17 14.7	0.066	-
比較例5	ベヘニン酸メチル	22	96.8	378 47.5	1.17 14.7	0.093	-

【0019】以下に他の実施例として平行異方性を有する、R-T-B系統焼結アークセグメント磁石を作製し、評価した実施例を説明する。

(実施例5)重量%で、主要成分組成が Pr:30.2%, Dy:0.3%, Co:1.6%, Cu:0.1%, Al:0.12%, Ga:0.08%, Nb:0.18%, B:1.0%及び残部FeからなるR-T-B系原料合金粗粉(320メッシュアンダー)を酸素濃度が1ppm以下(体積比)のアルゴン雰囲気中でジェットミル粉碎し、得られた平均粒径3.5μmの微粉を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製した。このスラリーを図1のスラリー供給装置15の原料タンク13に充填した。次に、スラリー供給管6をシリンダー(図示省略)で下降させ、アークセグメント形状のキャビティ3の底面近傍位置(下パンチ2の上面近傍位置)で停止させた。次に、ポンプ10を作動させて原料タンク13からスラリーを配管11を通してスラリー供給管6からキャビティ3に吐出しながらスラリー供給管6をシリンダー(図示省略)でキャビティ3の上端部位置まで上昇し、キャビティ3に所定量のスラリーを充填

した。次いでスラリー供給管6をシリンダー(図示省略)で上昇させてキャビティ3から引き抜いた後、供給ヘッド9をシリンダー4により左方向に移動し、次いで水平方向に1.0MA/m(13kOe)の配向磁場を印加しながら上パンチ(図示省略)及び下パンチ2により98MPa(1ton/cm²)の圧力を加えて横磁場圧縮成形を行い、アークセグメント成形体を得た。以降は実施例1と同様にして成形体を脱油後、焼結し、熱処理した。次いで得られた焼結磁石素材表面の焼結肌が無くなるまで加工し、次いで平均膜厚15μmのエポキシ樹脂膜をコーティングした図3に示す厚みT₁=2.8mm、長さL₁=80.0mm、中心角θ₁=45°の薄肉、長尺形状のR-T-B系統焼結アークセグメント磁石30を得た。加工前の前記素材のL₁方向の反りは1mm未満であり小さく、異方性付与方向の配向度($Br/4\pi I_{max}$)が良好であった。アークセグメント焼結磁石30の異方性は↑方向(紙面にほぼ垂直方向)に付与されている。前記アークセグメント磁石30から試料を切り出し、磁気異方性付与方向の磁気特性を室温(20℃)で測定した結果、配向度($Br/4\pi I_{max}$)

= 96.8%, $iH_c = 1.27 \text{ MA/m}$ (16.0 kOe) 及び $(BH)_{\max} = 378.1 \text{ kJ/m}^3$ (47.5 MGOe) という高い値が得られた。又、密度は 7.54 Mg/m^3 (g/cm^3) であり、酸素量は 0.14 重量%、炭素量は 0.05 重量% 及び窒素量は 0.02 重量% であった。又、試料を理学電気(株)製の X 線回折装置 (RU-200BH) にセットし、 $2\theta - \theta$ 走査法により X 線回折 ($\text{Cu K}\alpha 1$ 線; $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) を使用した結果、主な回折ピークは主相である $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物の、 $2\theta = 29.08^\circ$ の (004) 面、 38.06° の (105) 面、及び 44.34° の (006) 面であり、(006) 面からの X 線回折ピーク強度: $I(006)$ を 100% とし、 $I(105)/I(006) = 0.66$ であった。

(実施例 6) キャビティ 3 の厚み及びスラリーの充填量を変えた以外は実施例 5 と同様にして、表 2 の長さ L_1 、厚み T_1 及び θ_1 の寸法を有する薄肉、長尺形状の焼結アークセグメント磁石を作製した。これらの磁石*

	L_1 (mm)	T_1 (mm)	θ_1 ($^\circ$)
実施例 6	72	1.0	55
		2.1	
		4.0	

【0021】以下にラジアル異方性を有する、R-T-B 系焼結アークセグメント磁石を作製し、評価した実施例を説明する。

(実施例 7) ラジアル異方性を有するアークセグメント焼結磁石用成形体の内径寸法及びラジアル配向磁場強度 (Hap) を変化させて、最終的に長さ $L_2 = 65 \text{ mm}$ 、厚み $T_2 = 2.5 \text{ mm}$ 、 $\theta_2 = 40^\circ$ 及び表 3 の内径を有する図 4 の焼結アークセグメント磁石 40 を作製し、内径と Hap 及びラジアル方向の配向度 (%) との関係进行调查した。調査結果を表 3 に示す。なお、このアークセグメント焼結磁石の製造は、成形条件及び成形体寸法を変えた以外は実施例 5 と同様にして順次脱油、焼結、熱処理、加工及び表面処理を行った。表 3 よりラジアル方向の高い配向度を有することがわかる。又、表 3 のアークセグメント磁石はいずれも角形比 (H_k/iH_c) が 87.5% 超であり、 iH_c は 1.1 MA/m (14 kOe) 超であり、酸素量は 0.13~0.14 重量% であり、炭素量は 0.05~0.06 重量% であり、窒素量は 0.003~0.004 重量% であった。

(比較例 7) 比較例 1 のスラリーを成形原料とした以外は実施例 7 と同様の形状を有する焼結アークセグメント磁石用成形体の成形を試みたが、成形体亀裂が発生し、焼結アークセグメント磁石を作製することができなかった。

【0022】

【表 3】

* は、磁気異方性付与方向の配向度 ($Br/4\pi I_{\max}$) = 96.4~96.7%, $iH_c = 1.23 \sim 1.25 \text{ MA/m}$ (15.4~15.7 kOe)、 $(BH)_{\max} = 376.5 \sim 378.8 \text{ kJ/m}^3$ (47.3~47.6 MGOe) という高い磁気特性を有し、密度は 7.54 Mg/m^3 (g/cm^3) であり、酸素量は 0.13~0.14 重量%、炭素量は 0.06 重量% 及び窒素量は 0.02~0.03 重量% であった。又、実施例 5 の場合と同様にして X 線回折した結果、 $I(105)/I(006) = 0.67 \sim 0.68$ であった。

(比較例 6) 比較例 1 のスラリーを成形原料とした以外は実施例 6 と同様に横磁場成形法を適用し、 $T = 1.0 \sim 4.0 \text{ mm}$ の R-T-B 系焼結アークセグメント磁石用成形体の成形を試みたが、成形体に亀裂が発生し、亀裂の無い健全な成形体を得られなかった。

【0020】

【表 2】

アークセグメント 内径 (mm)	Hap (kA/m) (kOe)	配向度 (%)
100	708.3 8.9	92.6
50	612.8 7.7	92.2
30	461.6 5.8	91.9
10	310.4 3.9	91.7

【0023】次に、ラジアルリングの実施例について説明する。

(実施例 8) 重量%で、主要成分組成が Pr : 27.4%, Dy : 3.1%, B : 1.05%, Ga : 0.08%, Nb : 0.2%, Al : 0.05%, Cu : 0.13%, Co : 2.0% 及び残部 Fe からなる R-T-B 系原料合金粗粉 (320 メッシュアンタール) を酸素濃度が 1 ppm 未満 (体積比) のアルゴン雰囲気中でジェットミル粉碎し、得られた平均粒径 $3.8 \mu\text{m}$ の微粉を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリーを作製した。得られたスラリーを、図 2 に示す成形機のキャビティ 59 (ダイス 51 及び 52 の内径: 60 mm、コア 53 の外径: 45 mm、ダイス強磁性部 51 の長さ: 34 mm、充填深さ: 34 mm) に充填後、成形圧力: 78.4 MPa (0.8 ton/cm^2) 及びラジアル方向の配向磁場強度: 約 238.7 kA/m (3 kOe) の条件でラジアル磁場中成形し、成形体を得た。成形体を真空度が約 66.5 Pa ($5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$)、 200°C の条件で 1 時間加熱し脱油後、続いて約 $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$)、 1060°C の条件で 2 時間焼結後室温まで冷却し焼結体を得た。次に、アルゴン雰囲気中で 900°C で 1 時間加熱後

550℃まで冷却し、次いで550℃で2時間加熱後さらに室温まで冷却する熱処理を行った。次に所定寸法に加工後、電着により平均膜厚12μmのエポキシ樹脂膜をコーティングし、外径48mm、内径39mm及び高さ11mmのラジアル異方性を有するラジアルリングを得た。次に、図5に示すように、作製した前記ラジアルリング70の任意の位置から接線方向5mm×長さ方向6.5mm×ラジアル方向2.8mmの直方体を切り出した。直方体の切り出し要領について図5(b)により説明する。ラジアルリング70の中心点Oから半径方向に直線OPQを引く。点Pは内周面との接点であり、点Qは外周面との接点である。次に、接点Pにおける接線RPSを引き、接線RPSの長さが接点Pを中心にして5mmになるようにする。次に、接線RPSに垂直に直線RT(長さ2.8mm)及び直線SU(長さ2.8mm)を引く。次に、接線RPSに平行に直線TU(長さ5mm)を引く。長方形RSUTにおけるRPS方向及びTU方向がラジアルリング70の接線方向であり、RT方向およびSU方向をラジアルリング70のラジアル方向と定義する。又、長方形RSUTの厚み方向がラジアルリング70の長さ方向であり6.5mmの長さに切り出した。この切り出し要領により合計4個の直方体を切り出した後、それらの各方向を一致させて貼りあわせた直方体を得た。この直方体により下記の磁気特性を測定した。なお、測定対象のラジアルリング*

＊から前記寸法の直方体が切り出せない場合は、寸法が異なる以外は前記の切り出し要領に従い複数の直方体を切り出した後、それらの各方向を一致させて貼りあわせて寸法を調整すればよい。前記直方体の室温(20℃)におけるラジアル方向の残留磁束密度($Br_{//}$)、保磁力 iH_c 、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 及び角形比 (Hk/iH_c) を測定した。 Hk は $4\pi I$ (磁化の強さ)− H (磁界の強さ)曲線の第2象限において、 $0.9Br$ に相当する H の値であり、 Hk を iH_c で除した角形比 (Hk/iH_c) は $4\pi I - H$ 減磁曲線の矩形性を示している。次に、前記直方体の室温(20℃)における長さ方向の残留磁束密度(Br_{\perp})を測定後、 $[(Br_{//})/(Br_{//} + Br_{\perp}) \times 100(\%)]$ により定義するラジアルリングの配向度を求めた。又ラジアルリングの密度を測定した。それらの測定結果を表4に示す。又前記ラジアルリングの酸素量は0.13重量%であり、炭素量は0.05重量%であり、窒素量は0.003重量%であった。

(比較例8)実施例8のスラリーに替えて、比較例1のスラリーによりラジアル磁場中成形した以外は実施例8と同様にして比較例のラジアルリングを作製し、評価した。結果を表4に示す。

【0024】

【表4】

	密度 (Ng/m^3) (g/cm^3)	$Br_{//}$ (T) (kG)	iH_c (MA/m) (kOe)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3) (MGoe)	(Hk/iH_c) (%)	配向度 (%)
実施例8	7.55	1.27 12.7	1.46 18.4	303 40.0	96.4	89.9
比較例8	7.55	1.20 12.0	1.46 18.4	267 35.3	87.1	85.2

【0025】表4の実施例8及び比較例8の結果より、本発明によれば、密度が $7.50g/cm^3$ 以上、ラジアル方向における $Br_{//}$ が1.20T(12.0kG)より高く、 iH_c が1.40MA/m(14kOe)超、 $(BH)_{max}$ が $270kJ/m^3$ (34.0MGoe)以上、 (Hk/iH_c) が87.5%以上、及びラジアル方向の配向度が85.5%以上という、従来にない高い磁気特性を有するラジアルリングを提供できることがわかる。

【0026】(実施例9)図2の成形機のダイス51,52及びコア53等の寸法を変化させてラジアル異方性を有する成形体リングの内径寸法を変化させ、ラジアル配向磁場強度(Hap)を変えたときのHap、最終的に得られたラジアルリングの内径及びラジアル方向の配向度(%)の関係を調査した。Hapは表5に示すようにラジアル異方性を有する成形体リングすなわちラジアルリングの内径が小さくなるほど低下する。ラジアルリングの内径が100mmのときのHapは磁場発生用電源及びコイルの発熱等によ

り716.2kA/m(9kOe)が上限であった。前記成形体リングの内径、外径(外径=内径+(8~20mm))及びHapを変えたラジアル磁場成形条件とした以外は実施例8と同様にして順次脱油、焼結、熱処理、加工及び表面処理を行い、表5に示す内径寸法を有するラジアルリングを作製した。表5のいずれのラジアルリングもラジアル方向の配向度が高いことがわかる。又、いずれのラジアルリングも角形比 (Hk/iH_c) は87.5%超であり、1.1MA/m(14kOe)超の iH_c を有し、酸素量は0.14~0.16重量%であり、炭素量は0.04~0.05重量%であり、窒素量は0.003~0.004重量%であった。

(比較例9)比較例1のスラリーを成形原料とした以外は実施例9と同様にして表5のラジアルリングを作製し、ラジアル方向の配向度を求めた。

【0027】

【表5】

Hap (kA/m) (kOe)	ラジアルリング 内径 (mm)	配向度 (%)	
		実施例 9	比較例 9
716.2 9	100	92.9	85.3
636.6 8	50	92.7	85.1
453.6 5.7	30	91.7	85.0
270.6 3.4	10	90.1	84.9

【0028】表5より、本発明によれば、内径が100mm以下の従来にない高性能ラジアルリングを提供できることがわかる。

【0029】（実施例10）重量%で、主要成分組成がPr:30.2%, Dy:0.3%, Co:1.6%, Cu:0.1%, Al:0.12%, Ga:0.08%, Nb:0.18%, B:1.0%及び残部FeからなるR-T-B系原料合金粗粉（320メッシュアンダー）を酸素濃度が1ppm以下（体積比）のアルゴン雰囲気中でジェットミル粉碎し、得られた平均粒径3.5μmの微粉を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製した。得られたスラリーにより、以降は実施例9と同様にしてラジアル異方性を有する焼結リング磁石を作製した。

（比較例10）実施例10の微粉を用いた以外は比較例1と同様にしてスラリーを作製した。このスラリーを用いた以外は実施例10と同様にしてラジアル異方性を有する焼結リング磁石を作製した。

実施例10及び比較例10で作製したラジアルリングを総磁束量が飽和する条件で各々対称8極着磁し、両者の総磁束量を測定し、比較した。その結果、実施例10のラジアルリングの総磁束量が比較例10のラジアルリングの総磁束量よりも高かった。この総磁束量の差は両者のラジアル異方性付与方向の配向度の差によることが実証された。又、実施例10のラジアルリングは液体窒素温度に保持した場合でもスピンの再配列を示さず、良好な低温磁気特性を保持していた。

【0030】以下に極異方性を有する、R-T-B系焼結リング磁石を作製し、評価した実施例を説明する。

（実施例11）重量%で、主要成分組成がPr:29.5%, Dy:1.0%, B:1.05%, Ga:0.08%, Nb:0.2%, Al:0.05%, Cu:0.13%, Co:2.0%及び残部FeからなるR-T-B系原料合金粗粉（320メッシュアンダー）を酸素濃度が1ppm未満（体積比）の窒素雰囲気中でジェットミル粉碎し、得られた平均粒径3.8μmの微粉を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製した。得られたスラリーを、図2に示す成形機のキャビティ59に充填後、成形圧力:78.4MPa(0.8ton/cm²)及び100Vのバルス磁場で極異方となるよう磁場中成形し、成形体を得た。成形体を真真空度が約66.5Pa(5×10⁻⁴Torr)、200°Cの条件で1時間加熱し脱油後、続いて約4.0×10⁻³Pa(3×10⁻⁵Torr)、1060°Cの条件で2時

間焼結後室温まで冷却し焼結体を得た。次に、アルゴン雰囲気中で900°Cで1時間加熱後550°Cまで冷却し、次いで550°Cで2時間加熱後さらに室温まで冷却する熱処理を行った。次に所定寸法に加工後、電着により平均膜厚12μmのエポキシ樹脂膜をコーティングし、外径48mm、内径30mm及び高さ11mmの8極の極異方性を有する極異方リングを得た。次に上記の極異方リングの外端面での磁極間中央部が測定できるようX線回折用の試料を切り出し、その試料を理学電気(株)製のX線回折装置(RU-200BH)にセットし、2θ-θ走査法によりX線回折した。X線源にはCuKα1線(λ=0.15405nm)を用い、ノイズ(バックグラウンド)は装置に内蔵されたソフトにより除去した。主な回折ピークは主相であるR₂T₁₄B型金属間化合物の、2θ=29.08°の(004)面、38.06°の(105)面、44.34°の(006)面であり、(006)面からのX線回折ピーク強度:I(006)を100%として、I(004)/I(006)=0.33、I(105)/I(006)=0.63であった。結果を表6に示す。表中のBoは磁極部での表面磁束密度を示す。

（比較例11）実施例11のスラリーに替えて、比較例1のスラリーにより極異方方向へ磁場中成形した以外は実施例11と同様にして比較例の極異方リングを作製した。以後は実施例11と同様に比較例11の極異方リングのX線回折を行なった。結果を表6に示す。主な回折ピークは実施例11と同様であったが、I(004)/I(006)=0.32、I(105)/I(006)=0.96であった。又前記極異方リングの酸素量は0.13重量%であり、炭素量は0.05重量%であり、窒素量は0.003重量%であった。

【0031】

【表6】

	密度 (Mg/m ³) (g/cm ³)	Bo (T) (kG)	I(105)/ I(006)
実施例 11	7.53	0.55 5.50	0.63
比較例 11	7.53	0.52 5.20	0.96

【0032】表4の実施例11及び比較例11の結果より、本発明によれば、極異方性を有し、密度が7.50Mg/m³(g/cm³)以上であり、リング外端面での磁極間中心部表面位置で観測した(105)面からのX線回折ピーク強度:I(105)と(006)面からのX線回折ピーク強度:I(006)との比率が、I(105)/I(006)=0.5

〜0.8である極異方リングを提供できることがわかる。
 【0033】以下に全体が軸垂直方向へ方向に配向した（以後、平行異方性という）、R-T-B系統結リング磁石を作製し、評価した実施例を説明する。
 （実施例12）実施例1と同様にしてスラリーを作製した。得られたスラリーを、図2に示す成形機のキャピティ59（ダイス51及び52の内径：60mm、コア53の外径：45mm、ダイス強磁性部51の長さ：34mm、充填深さ：34mm）に充填後、成形圧力：78.4MPa（0.8ton/cm²）及び軸垂直方向へ方向に磁場強度：約238.7kA/m（3kOe）をかけた条件下で磁場中成形し、成形体を得た。以後は実施例11と同様にして平行異方性を有する平行異方性リングを得た。次に、図5に示すように、作製した前記平行異方性リング70の配向方向に沿って切り出し、接線方向5mm×長さ方向6.5mm×径方向2.8mmの直方体を得た。直方体の切り出し要領については図5（b）により説明する。平行異方性リング70の中心点Oから半径方向に配向方向に垂直に直線OPQを引く。点Pは内周面との接点であり、点Qは外周面との接点である。次に、接点Pにおける接線RPSを引き、接線RPSの長さが接点Pを中心にして5mmになるようにする。次に、接線RPSに垂直に直線RT（長さ2.8mm）及び直線SU（長さ2.8mm）を引く。次に、接線RPSに平行に直線TU（長さ5mm）を引く。長方形RSUTにおけるRPS方向及びTU方向が平行異方性リング70の接線方向であり、RT方向およびSU方向を平行異方性リング70の配向方向と定義する。又、長方形RSUTの厚み方向が平行異方性リング70の長さ方向であり6.5mmの長さに切り *

*出した。この切り出し要領により合計4個の直方体を切り出した後、それらの各方向を一致させて貼りあわせた直方体を得た。この直方体により下記の磁気特性を測定した。なお、測定対象の平行異方性リングから前記寸法の直方体が切り出せない場合は、寸法が異なる以外は前記の切り出し要領に従い複数の直方体を切り出した後、それらの各方向を一致させて貼りあわせて寸法を調整すればよい。前記直方体の室温（20℃）における配向方向の残留磁束密度（Br//）、保磁力iHc、最大エネルギー積（BH）max及び角形比（Hk/iHc）を測定した。Hkは4πI（磁化の強さ）-H（磁界の強さ）曲線の第2象限において、0.9Brに相当するHの値であり、HkをiHcで除した角形比（Hk/iHc）は4πI-H減磁曲線の矩形性を示している。次に、前記直方体の室温（20℃）における長さ方向の残留磁束密度（Br⊥）を測定後、[(Br//)/(Br//+Br⊥)×100(%)]]により定義する平行異方性リングの配向度を求めた。又平行異方性リングの密度を測定した。それらの測定結果を表7に示す。又前記平行異方性リングの酸素量は0.13重量%であり、炭素量は0.05重量%であり、窒素量は0.003重量%であった。
 （比較例12）実施例12のスラリーに替えて、比較例1のスラリーにより配向方向へ磁場中成形した以外は実施例12と同様にして比較例の平行異方性リングを作製し、評価した。結果を表7に示す。
 【0034】
 【表7】

	密度 (Mg/m ³) (g/cm ³)	Br// (T) (kG)	iHc (MA/m) (kOe)	(BH)max (kJ/m ³) (MGoe)	(Hk/iHc) (%)	配向度 (%)
実施例 12	7.54	1.32 13.2	1.31 16.4	338 42.4	96.4	92.3
比較例 12	7.54	1.28 12.8	1.34 16.9	305 48.3	87.1	89.4

【0035】表7の実施例12及び比較例12の結果より、本発明によれば、密度が7.50g/cm³以上、配向方向におけるBr//が1.30T（13.0kG）以上、iHcが1.3MA/m（16.4kOe）以上、(BH)maxが310kJ/m³（39.0MGoe）以上、(Hk/iHc)が87.5%以上、及び配向方向の配向度が85.5%以上という、従来にない高い磁気特性を有する平行異方性リングを提供できることがわかる。

【0036】

【発明の効果】以上記述の通り、本発明によれば、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた高性能の希土類焼結磁石を得られる製造方法を提供することができた。又、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた、薄肉形状又は薄肉、長尺形状の平行異方性又はラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系統結リング磁石を提供することができた。又、低酸素含有

量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べてラジアル方向の配向度を高めた、ラジアル異方性を有する高性能のR-T-B系統結リング磁石を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる成形装置の一例を示す要部断面図である。

【図2】本発明に用いる成形装置の他の例を示す要部断面図である。

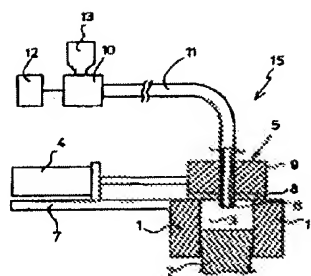
【図3】平行異方性を有する本発明のアーカセグメント磁石の一例を示す斜視図である。

【図4】ラジアル異方性を有する本発明のアーカセグメント磁石の一例を示す斜視図である。

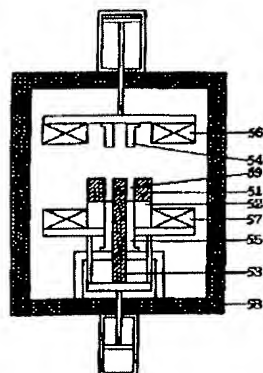
【図5】本発明のリング磁石の評価用試料の切り出し要領を説明する斜視図（a）、要部断面図（b）である。

【図6】磁束量の温度依存性を示す図である。

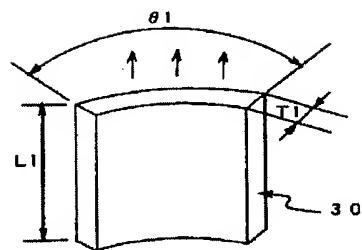
【図1】



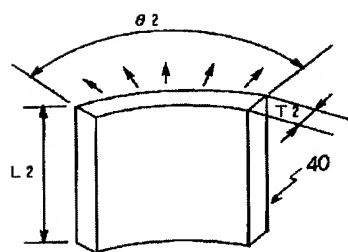
【図2】



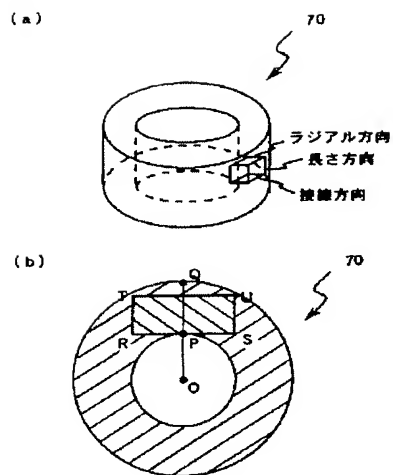
【図3】



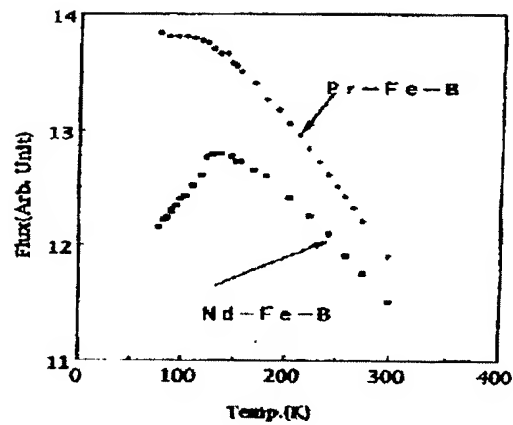
【図4】



【図5】



【図6】



【符号の説明】

- 1 ダイス、2 下パンチ、3 キャビティ、4 移動手段、5 供給ヘッド、
 6 スラリー供給管、7 プレート、8 摺動板、9 供給ヘッド本体、10
 スラリー供給手段、11 配管、12 制御装置、13 タンク、15 スラリー供給装
 置、30、40 アークセグメント磁石、51 ダイス強磁性部、52 ダイス非磁性部
 、53 コア、54 上パンチ、55 下パンチ、56 上部コイル、57 下部コイル
 、58 プレスフレーム、59 キャビティ、70、90 ラジアルリング。

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】 第 7 部門第 2 区分
 【発行日】 平成 19 年 3 月 1 日 (2007.3.1)

【公開番号】 特開 2002-164239(P2002-164239A)
 【公開日】 平成 14 年 6 月 7 日 (2002.6.7)
 【出願番号】 特願 2001-279656(P2001-279656)
 【国際特許分類】

【手続補正書】
 【提出日】 平成 19 年 1 月 17 日 (2007.1.17)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 特許請求の範囲
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R-T-B 系 (R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、R に占める Pr が 50 原子% 以上であり、T は Fe 又は Fe 及び Co である) の希土類焼結磁石用合金粗粉を非酸化性雰囲気中で平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ に微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも 1 種の油と、脂肪酸の 1 価アルコールエステル、多塩基酸の 1 価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも 1 種からなる潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリーを作製し、次いで前記スラリーにより成形し、得られた成形体を脱油後焼結し、得られた焼結体を熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 2】 前記潤滑剤の添加量は、(R-T-B 系合金微粉) : (潤滑剤) = 99.9 ~ 99.5 重量部 : 0.01 ~ 0.5 重量部となる範囲である請求項 1 に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 3】 重量%で、R (R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、R に占める Pr が 50 原子% 以上である) : 28 ~ 33%、B : 0.8 ~ 1.5%、Co : 5 % 以下 (0 を含む)、Cu : 0.3% 以下 (0 を含む) 及び残部 : Fe の主要成分、ならびに不可避免的不純物を含有する R-T-B 系 (T は Fe 又は Fe 及び Co である) 焼結磁石からなるアーケセグメント磁石であって、

前記アーケセグメント磁石の全重量に対し不可避免的に含有される酸素量が 0.3% 以下であり、厚みが $1 \sim 4 \text{ mm}$ の薄肉形状に形成され、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3) 以上であり、室温において 1.1 MA/m (14 kOe) 以上の保磁力 iH_c 及び 96% 以上の異方性付与方向の配向度 ($Br/4\pi L_{ax}$) を有することを特徴とするアーケセグメント磁石。

【請求項 4】 平行異方性を有する請求項 3 に記載のアーケセグメント磁石。

【請求項 5】 長さが $40 \sim 100 \text{ mm}$ の長尺形状に形成された請求項 3 又は 4 に記載のアー

クセグメント磁石。

【請求項6】 (105) 面からのX線回折ピーク強度：I (105) と (006) 面からのX線回折ピーク強度：I (006) との比率が、 $I (105) / I (006) = 0.5 \sim 0.8$ である請求項3乃至5のいずれかに記載のアークセグメント磁石。

【請求項7】 重量%で、R (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下 (0を含む)、Cu：0.3%以下 (0を含む) 及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避免的不純物を含有するR-T-B系 (TはFe又はFe及びCoである) 焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、

前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避免的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記アークセグメント磁石はラジアル異方性が付与されたアーク断面形状に形成され、内径が100mm以下であり、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3) 以上であり、室温における保磁力iHcが 1.1 MA/m (14kOe) 以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度 (Br/\parallel) とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度 ($\text{Br}\perp$) とで定義する配向度： $[(\text{Br}/\parallel)/(\text{Br}/\parallel + \text{Br}\perp) \times 100(\%)]$ が85.5%以上であることを特徴とするアークセグメント磁石。

【請求項8】 厚みが1～4 mmの薄肉形状に形成された請求項7に記載のアークセグメント磁石。

【請求項9】 長さが40～100mmの長尺形状に形成された請求項7又は8に記載のアークセグメント磁石。

【請求項10】 重量%で、R (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下 (0を含む)、Cu：0.3%以下 (0を含む) 及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避免的不純物を含有するR-T-B系 (TはFe又はFe及びCoである) 焼結磁石からなるリング磁石であって、

前記リング磁石の全重量に対し不可避免的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記リング磁石は内径が100mm以下であり、ラジアル異方性を有し、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3) 以上であり、室温の保磁力iHcが 1.1 MA/m (14kOe) 以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度 (Br/\parallel) とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度 ($\text{Br}\perp$) とで定義する配向度： $[(\text{Br}/\parallel)/(\text{Br}/\parallel + \text{Br}\perp) \times 100(\%)]$ が85.5%以上であることを特徴とするリング磁石。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【従来の技術】

R-T-B系焼結磁石 (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種、Tは遷移金属) は、所定組成のR-T-B系合金を粗粉碎し、次いで N_2 等の不活性ガス中で微粉碎し、得られた平均粒径1～ $10 \mu\text{m}$ の微粉末を磁場中成形し、次いで焼結し、熱処理することにより製造される。また、特開平10-303008号に記載されているように、Rの元素としてPrを50原子%以上用いたR-T-B系合金は液体窒素冷却温度近傍でスピンの再配列を示すことなく高い磁気特性を保持可能であることが知られており、高速回転を必要とする流体機械や工作機械、余剰電力をフライホイールの運動エネルギーに変換して貯蔵する電力貯蔵装置等に用いることが検討されている。

これらの用途において、残留磁束密度Brおよび最大エネルギー積(BH)maxを高めるには含有酸素量の低減が極めて重要である。このため、本出願人は前記微粉の酸化の進行を阻止する作用の顕著な鉱油や合成油を発見し、それら油中に前記微粉を回収してスラリー化し、このスラリーを成形し、次いで得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することに

より低酸素含有量、高密度型の高性能 R-T-B 系焼結磁石を得られる製造プロセスを提案した（特許第 2731337 号等参照）。この製造プロセスは前記微粉末及び成形体を前記油で被覆し大気と遮断することにより酸化の進行を実質的に抑えられるという特徴を有し、脱油し、焼結して得られた R-T-B 系焼結体の含有酸素量が微粉碎前の R-T-B 系合金粗粉に相当する低水準に保持される。よって R-T-B 系焼結体中の R 元素が酸化物化し、実質的に減失して生じる有効希土類量の減少が小さく抑えられ、粒界相を形成する希土類リッチ相は健全に保持される。有効希土類量の実質的な減失が小さい分だけ R 含有量を低く設定できるので従来に比べて余剰の R リッチ相及び希土類酸化物が低減でき、同時に強磁性相の $R_2Fe_{14}B$ 型結晶粒（主相）の体積比率を高められるので Br , $(BH)_{max}$ が顕著に向上する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明の希土類焼結磁石の製造方法は、R-T-B 系（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、R に占める Pr が 50 原子% 以上であり、T は Fe 又は Fe 及び Co である）の希土類焼結磁石用合金粗粉を非酸化性雰囲気中で平均粒径 $1 \sim 10 \mu m$ に微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも 1 種の油と、脂肪酸の 1 価アルコールエステル、多塩基酸の 1 価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体のうちから選択される少なくとも 1 種からなる潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリーを作製し、次いで前記スラリーにより成形し、得られた成形体を脱油後焼結し、得られた焼結体を熱処理することを特徴とする。

前記潤滑材の添加量は、（R-T-B 系合金微粉）：（潤滑剤）＝99.99～99.5 重量部：0.01～0.5 重量部となる範囲であることが好ましい。R が Pr 系のものと Nd 系の磁束量の温度依存性を図 6 に示す。Nd 系の R-T-B 系希土類焼結磁石の方では約 130 K 以下になると磁束量が低下する。対して Pr 系では 80 K 近傍まで環境温度を下げてても磁束量が増加しつづけており、高速回転を必要とする流体機械や工作機械、余剰電力をフライホイールの運動エネルギーに変換して貯蔵する電力貯蔵装置等に適用しても高特性のものを得る事が可能である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

又、本発明のアークセグメント磁石は、重量%で、R（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、R に占める Pr が 50 原子% 以上である）：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5% 以下（0 を含む）、Cu：0.3% 以下（0 を含む）及び残部：Fe の主要成分、ならびに不可避免的不純物を含有する R-T-B 系（T は Fe 又は Fe 及び Co である）焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避免的に含有される酸素量が 0.3% 以下であり、厚みが $1 \sim 4 mm$ の薄肉形状に形成され、密度が $7.50 Mg/m^3$ (g/cm^3) 以上であり、室温において $1.1 MA/m$ (14kOe) 以上の保磁力 iH_c 及び 96% 以上の異方性付与方向の配向度 ($Br/4\pi I_{max}$) を有することを特徴とする。

前記アークセグメント磁石は、平行異方性を有するものとする事が可能であり、また形状として長さが 40～100mm の長尺形状に形成されたものを製造可能である。この配向性

の良好なアークセグメント磁石においては、(105)面からのX線回折ピーク強度：I (105)と(006)面からのX線回折ピーク強度：I (006)との比率が、 $I (105) / I (006) = 0.5 \sim 0.8$ であるという特徴を持つ。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

又、本発明の他のアークセグメント磁石は、重量%で、R (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下(0を含む)、Cu：0.3%以下(0を含む)及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系(TはFe又はFe及びCoである)焼結磁石からなるアークセグメント磁石であって、前記アークセグメント磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記アークセグメント磁石はラジアル異方性が付与されたアーク断面形状に形成され、内径が100mm以下であり、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3)以上であり、室温における保磁力iHcが 1.1 MA/m (14kOe)以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度($\text{Br}_{//}$)とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度(Br_{\perp})とで定義する配向度： $[(\text{Br}_{//})/(\text{Br}_{//} + \text{Br}_{\perp}) \times 100(\%)]$ が85.5%以上であることを特徴とする。

前記アークセグメント磁石は、厚みが1～4mmの薄肉形状、さらには長さが40～100mmの長尺形状に形成することが可能である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

又本発明のリング磁石は、重量%で、R (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)：28～33%、B：0.8～1.5%、Co：5%以下(0を含む)、Cu：0.3%以下(0を含む)及び残部：Feの主要成分、ならびに不可避的不純物を含有するR-T-B系(TはFe又はFe及びCoである)焼結磁石からなるリング磁石であって、前記リング磁石の全重量に対し不可避的に含有される酸素量が0.3%以下であり、かつ前記リング磁石は内径が100mm以下であり、ラジアル異方性を有し、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3)以上であり、室温の保磁力iHcが 1.1 MA/m (14kOe)以上であり、室温におけるラジアル方向の残留磁束密度($\text{Br}_{//}$)とラジアル方向に垂直な長さ方向の残留磁束密度(Br_{\perp})とで定義する配向度： $[(\text{Br}_{//})/(\text{Br}_{//} + \text{Br}_{\perp}) \times 100(\%)]$ が85.5%以上であることを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

R元素としてPrを主とした希土類焼結磁石では、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{B}$ 金属間化合物(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるPrが50原子%以上である)を主相とする場合、主要成分組成を、重量%で、R：28～33%、B：0.8～1.5%、 M_1 ：0～0.6% (M_1 はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfから選択される少なくとも1種である)、 M_2 ：0～0.6% (M_2 はAl, Ga及びCuから選択される

少なくとも1種)及び残部Fe(但し、 $R + B + Fe + M_1 + M_2 = 100$ 重量%とした場合)とするのが好ましい。以下、単に%と記すのは重量%を意味するものとする。

R量は28~33%が好ましい。良好な耐食性を具備するために、R量は28~32%がより好ましく、28~31%が特に好ましい。R量が28%未満では所定のiHcを得られず、33%超ではBrが著しく低下する。所定のBr及び配向度を得るために、RはPr、又はPrとDy、又はNdとDyとPr及び不可避的R成分からなることが好ましい。即ちRに占めるPrを50原子%以上とし、Dy含有量を0.3~10%にするのが好ましい。又Rに占めるPrを90原子%以上とし、Dy含有量を0.5~8%にするのがより好ましい。Rに占めるPrが50原子%未満では液体窒素温度付近でスピン再配列が顕著になり、磁気特性が大きく低下する。Dy含有量が0.3%未満ではDyの含有効果が得られず、10%超ではBrが低下し所定の配向度を得られない。

B量は0.8~1.5%が好ましく、0.85~1.2%がより好ましい。B量が0.8%未満では1.1MA/m (14kOe) 以上のiHcを得ることが困難であり、B量が1.5%超ではBrが著しく低下する。

Nb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfの少なくとも1種からなる高融点金属元素 M_1 を0.01~0.6%含有することが磁気特性を高めるために好ましい。 M_1 を0.01~0.6%含有することにより、焼結過程での主相結晶粒の過度の粒成長が抑制され、1.1MA/m (14kOe) 以上のiHcを安定して得ることができる。しかし、 M_1 を0.6%超含有すると逆に主相結晶粒の正常な粒成長が阻害され、Brの低下を招く。又 M_1 含有量が0.01%未満では磁気特性を改良する効果が得られない。

M_2 元素(Al, Ga及びCuの少なくとも1種)の含有量は0.01~0.6%が好ましい。Alの含有によりiHcが向上し、耐食性が改善されるが、Al含有量が0.6%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満ではiHc及び耐食性を高める効果が得られない。より好ましいAl含有量は0.05~0.3%である。Gaの含有によりiHcが顕著に向上するが、Ga含有量が0.6%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満ではiHcを高める効果が得られない。より好ましいGa含有量は0.05~0.2%である。Cuの微量添加は耐食性の改善及びiHcの向上に寄与するが、Cu含有量が0.3%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満では耐食性及びiHcを高める効果が得られない。より好ましいCu含有量は0.05~0.3%である。

Coの含有により耐食性が改善され、キュリー点が上昇し、希土類焼結磁石の耐熱性が向上するが、Co含有量が5%超では磁気特性に有害なFe-Co相が形成され、あるいは $R_2(Fe, Co)_4$ B相が形成されてBr及びiHcが大きく低下する。従って、Co含有量は5%以下が好ましい。一方、Co含有量が0.5%未満では耐食性及び耐熱性の向上効果が得られない。よって、Co含有量は0.5~5%が好ましい。

Coを0.5~5%及びCuを0.01~0.3%含有するときに1.1MA/m (14kOe) 以上の室温のiHcを得られる第2次熱処理の許容温度が広がる効果を得られ、特に好ましい。

Alを0.01~0.3%含有させると保磁力向上に寄与するとともに、熱処理温度のばらつきによる保磁力の変動を低減することが可能である。またNbを0.01~0.08%含有させると焼結過程での結晶粒成長を抑制し、粗大粒の形成を抑制することができる。

不可避に含有される酸素量は0.3%以下が好ましく、0.2%以下がより好ましく、0.18%以下が特に好ましい。酸素含有量を0.3%以下に低減することにより焼結体密度を略理論密度まで高めることができる。 R_2Fe_4B 金属間化合物を主相とする場合の焼結体密度は Pr_2Fe_4B 金属間化合物の理論密度(7.54g/cm³)に近い7.50g/cm³以上が得られる。

又不可避に含有される炭素量は0.10%以下が好ましく、0.07%以下がより好ましい。炭素含有量の低減により希土類炭化物の生成が抑えられ、有効希土類量が増大し、iHc及び(BH)max等を高めることができる。

又不可避に含有される窒素量は0.15%以下が好ましい。窒素量が0.15%を超えるとBrが大きく低下する。本発明の磁石には公知の表面処理被膜(Niめっき等)が被覆され、実用に供されるが、R量が28~32%でかつ窒素量が0.002~0.15%のときに良好な耐食性が付与されるのでより好ましい。

又、原料合金としてCaを還元剤とする還元拡散法により作製したものをを用いて本発明の磁石を作製した場合、所定のiHc及び配向度を得るために、前記磁石の全重量を100重量%としてCa含有量を0.1重量%以下(0を含まず)に抑えることが好ましく、0.03重量%以下(0を含まず)に抑えることがより好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

鉱油、合成油又は植物油として、脱油及び成形性の点から、分留点が350℃以下のものがよい。又室温の動粘度が10cSt以下のものがよく、5cSt以下のものがさらに好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

以下に極異方性を有する、R-T-B系焼結リング磁石を作製し、評価した実施例を説明する。

(実施例11)

重量%で、主要成分組成がPr:29.5%, Dy:1.0%, B:1.05%, Ga:0.08%, Nb:0.2%, Al:0.05%, Cu:0.13%, Co:2.0%及び残部FeからなるR-T-B系原料合金粗粉(320メッシュアンダー)を酸素濃度が1ppm未満(体積比)の窒素雰囲気中でジェットミル粉碎し、得られた平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ の微粉を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製した。得られたスラリーを、図2に示す成形機のキャビティ59に充填後、成形圧力:78.4MPa(0.8ton/cm²)及び100Vのパルス磁場で極異方性が付与されるよう磁場中成形し、成形体を得た。成形体を真空度が約66.5Pa(5×10^{-1} Torr)、200℃の条件で1時間加熱し脱油後、続いて約 4.0×10^{-3} Pa(3×10^{-5} Torr)、1060℃の条件で2時間焼結後室温まで冷却し焼結体を得た。次に、アルゴン雰囲気中で900℃で1時間加熱後550℃まで冷却し、次いで550℃で2時間加熱後さらに室温まで冷却する熱処理を行った。次に所定寸法に加工後、電着により平均膜厚12 μm のエポキシ樹脂膜をコーティングし、外径48mm、内径30mm及び高さ11mmの8極の極異方性リングを得た。

次に上記の極異方性リングの外径面における磁極間中央部からX線回折用の試料を切り出し、その試料を理学電気(株)製のX線回折装置(RU-200BH)にセットし、 $2\theta-\theta$ 走査法によりX線回折した。X線源にはCuK α 1線($\lambda=0.15405\text{nm}$)を用い、ノイズ(バックグラウンド)は装置に内蔵されたソフトにより除去した。主な回折ピークは主相であるR2T14B型金属間化合物の、 $2\theta=29.08^\circ$ の(004)面、 38.06° の(105)面、 44.34° の(006)面であり、(006)面からのX線回折ピーク強度:I(006)を100%として、 $I(004)/I(006)=0.33$, $I(105)/I(006)=0.63$ であった。結果を表6に示す。表中のBoは磁極部で測定した表面磁束密度を示す。

(比較例11)

実施例11のスラリーに替えて、比較例1のスラリーにより極異方性が付与されるよう磁場中成形した以外は実施例11と同様にして比較例の極異方性リングを作製した。以後は実施例11と同様に比較例11の極異方性リングのX線回折を行なった。結果を表6に示す。主な回折ピークは実施例11と同様であったが、 $I(004)/I(006)=0.32$, $I(105)/I(006)=0.96$ であった。又前記極異方性リングの酸素量は0.13重量%であり、炭素量は0.05重量%であり、窒素量は0.003重量%であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 2 】

表 4 の実施例 1 1 及び比較例 1 1 の結果より、本発明によれば、極異方性を有し、密度が 7.50 Mg/m^3 (g/cm^3) 以上であり、リング外径面での磁極間中心部表面位置で測定した (105) 面からの X 線回折ピーク強度: $I(105)$ と (006) 面からの X 線回折ピーク強度: $I(006)$ との比率が、 $I(105)/I(006) = 0.5 \sim 0.8$ である極異方性リングを提供できることがわかる。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上記述の通り、本発明によれば、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた高性能の希土類焼結磁石を得られる製造方法を提供することができる。

又、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べて配向度を高めた、薄肉形状又は薄肉、長尺形状の平行異方性又はラジアル異方性を有する高性能の R-T-B 系焼結アークセグメント磁石を提供することができる。

又、低酸素含有量であり、高い焼結体密度を有し、従来に比べてラジアル方向の配向度を高めた、ラジアル異方性を有する高性能の R-T-B 系焼結リング磁石を提供することができる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 符号の説明

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【符号の説明】

1 ダイス、2 下パンチ、3 キャビティ、4 シリンダー、6 スラリー供給管、9 供給ヘッド、10 ポンプ、11 配管、13 タンク、15 スラリー供給装置、30、40 アークセグメント磁石、51 ダイス強磁性部、52 ダイス、53 コア、59 キャビティ、70 ラジアルリング。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【図 6】

